

SEA JP01297487/PN

L5 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1990-018302 [03] WPIDS

DNN N1990-013949 DNC C1990-007899

TI New abrasive compsn., for polishing wafers, etc. – comprises water, granular amorphous silica and polymer micro-gel of acryl-amide and acrylic acid, etc..

DC A14 A81 L02 L03 P61 U11

PA (MITT) MITSUBISHI MONSANTO KK

CYC 1

PI JP 01297487 A 19891130 (199003)* 5p <--
JP 05063516 B 19930910 (199339) 4p

ADT JP 01297487 A JP 1988-127035 19880526; JP 05063516 B JP 1988-127035
19880526

FDT JP 05063516 B Based on JP 01297487

PRAI JP 1988-127035 19880526

AN 1990-018302 [03] WPIDS

AB JP 01297487 A UPAB: 19930928

Novel abrasive compsn. comprises: (A) water; (B) granular amorphous silica (pref. more than 0.1 wt.%), pref. with average dia. of 5 micron – 1 micron; and (C) polymer microgel (pref. more than 1 ppm) obtd. by crosslinking copolymerisation of acrylamide and acrylic acid and is adjusted pref. from 3-12 pH with alkaline metal, amine, or ammonia.

Pref. (B) may be colloidal silica or silica powder (C) may be obtd. e.g. by copolymerising at room temp. for 1-24 h mixt. of 0.1-50 g of acrylic acid with cation pair e.g. proton, alkaline metal, ammonia, or amine, 0.1-50 g of acrylamide, and 1 l of water in presence of 0.01-0.3 g of N,N'-methylene bisacrylamide (crosslinking agent) and 0.001-2.9 g of (NH4)2S2O8. Pref. concns. of (B) and (C) are 1-5 wt.% and 10-1,000 ppm, respectively.

USE/ADVANTAGE – Used for polishing wafers of silicon crystal, glass, and quartz into flat surfaces. Polymer microgel prevents pressure fluctuation to wafer surface due to irregularity of polishing cloth surface.

0/0

ABEQ JP 93063516 B UPAB: 19931123

Novel abrasive compsn. comprises: (A) water; (B) granular amorphous silica (pref. more than 0.1 wt.%), pref. with average dia. of 5 micron – 1 micron; and (C) polymer microgel (pref. more than 1 ppm) obtd. by crosslinking copolymerisation of acrylamide and acrylic acid and is adjusted pref. from 3-12 pH with alkali metal, amine, or ammonia.

Pref. (B) may be colloidal silica or silica powder (C) may be obtd. e.g. by copolymerising at room temp. for 1-24 hrs. a mixt. of 0.1-50 g of acrylic acid with cation pair e.g. proton, alkaline metal, ammonia, or amine, 0.1-50 g of acrylamide and 1 l of water in presence of 0.01-0.3 g

of N,N'-methylene bisacrylamide (crosslinking agent) and 0.001-2.0 g of (NH₄)₂S₂O₈. Pref. concns. of (B) and (C) are 1-5 wt.% and 10-1,000 ppm, respectively.

USE/ADVANTAGE - Used for polishing wafers or silicon crystal, glass, and quartz into flat surfaces. Polymer microgel prevents pressure fluctuation to wafer surface due to irregularity of polishing cloth surface. (J01297487-A)

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-297487

⑫ Int. Cl. 4

C 09 K 3/14
 B 24 B 37/00
 C 08 J 5/14
 H 01 L 21/304

識別記号

C E Y
 3 2 1

府内整理番号

X-7215-4H
 Z-7726-3C
 8720-4F

⑬ 公開 平成1年(1989)11月30日

P-7376-5F 番査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 研磨用組成物

⑮ 特願 昭63-127035

⑯ 出願 昭63(1988)5月26日

⑰ 発明者 佐々木 茂男 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会社四日市研究所内

⑱ 出願人 三菱モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代理人 弁理士 田中 宏

明細書

1. 発明の名称

研磨用組成物

2. 特許請求の範囲

1 水、粒状アモルファスシリカ、及びアクリルアミドとアクリル酸とを架橋重合して作られた高分子マイクロゲルを含有することを特徴とする研磨用組成物。

2 粒状アモルファスシリカの平均粒径が、5ミリミクロンから1ミクロンの範囲のものであることを特徴とする請求項第1項に記載の研磨用組成物。

3 組成物中の粒状アモルファスシリカの含有量が0.1重量%以上であることを特徴とする請求項第1項に記載の研磨用組成物。

4 アクリルアミド及びアクリル酸を架橋重合して作られた高分子マイクロゲルの含有量が、1ppm以上であることを特徴とする請求項第1項に記載の研磨用組成物。

5 研磨用組成物のpHがアルカリ金属、アミン又はアンモニアによって8-12に調整されていること

を特徴とする請求項第1項に記載の研磨用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は研磨用組成物に関し、特に電気集積回路の支持基盤に供されているシリコン結晶、ガラス及び石英のウェハーの表面を平坦にする研磨、平坦化研磨に好適な研磨用組成物に関する。

(従来の技術)

電気集積回路の支持基盤として、利用されているシリコン結晶などのウェハーは、表面を研磨してできる限り平坦にした後、回路形成に供されている。何故なら、ウェハー表面上に回路パターンを隕描する時、表面が平坦でないと、より精密且つ精緻なパターンを隕描することが不可能となるからである。より細密化されたパターンを基盤上に隕描するためのリソグラフィー工程においては、用いられる光の波長は短くなり、光学系の焦点深度は浅くなり、その焦点距離の範囲は短くなる。

基盤に隕描できるパターンの細密さの程度は、リソグラフィーに用いられる光学系の対物レンズ

の中心からどの程度狭い距離範囲にウェハーの表面を位置させることができるかによって決まるのである。つまり、ウェハーの平坦度が高いとそれだけ、より細密なパターンが縮縮可能となるわけである。ウェハーの平坦性が高ければ高いほど、その上に形成することのできる回路の集積度は高まり、そのウェハーの利用価値は大いに高まる。

ウェハーの表面を研磨するために、従来から種々の研磨剤が提案されている。例えば、米国特許第3,170,273号明細書には、シリカ濃度2~50重量%を有するシリカゾル、及びシリカ濃度2~100%のシリカゲルが研磨剤として開示され、また、米国特許第3,328,141号明細書には、これら研磨剤にアルカリ性化合物を加えてpHを10.5~12.5に調整し、これを用いると研磨速度が増大することが開示されている。

しかし、これらの研磨剤、研磨組成物で研磨したウェハー表面の平坦度は、研磨機の機械精度に大きく依存しており、安定して平坦な研磨面を得るという点において充分でない。これら研磨組成

物によって平坦度のより高い研磨面を形成せしめるためには、個性のある研磨機の性癖によく習熟し、経験豊かな熟練工のより高度な技術が必要になっているわけである。

(発明が解決しようとする課題)

これまで研磨面をより平坦にする方法としては、研磨機の機械精度を上げることのみに頼っていた。研磨機の機械精度を、研磨布の消耗状態の経時変化も考慮しながら保持することは、ほとんど不可能ですらある。平坦度をより高めるためには、研磨機の個別の性癖によく習熟し、経験豊かな熟練工の高度な技術に頼るしかなかったのが、これまでの研磨の在り方であった。

本発明は、研磨布を含む研磨機の機械精度の程度による研磨面の平坦度への影響がより少なく、且つ、より平坦な研磨面を形成するのに好適な研磨用組成物を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の要旨とするところは、水、粒状アモルファスシリカ、及びアクリルアミドとアクリル酸

とを架橋重合して作られた高分子マイクロゲルを含有することを特徴とするウェハー研磨用組成物に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る研磨用組成物は水、粒状アモルファスシリカを含んでいる。本発明において使用される粒状アモルファスシリカとしては、コロイダルシリカ又はシリカパウダーなどがある。これらはコロイダルシリカゾルの形やシリカパウダーを懸濁させた水性スラリーの形で使用するか、又は水中に加えた時スラリーとすることができるような形で使用される。水性スラリーにした時のスラリー中のシリカ濃度は通常1~5重量%が好ましい。

しかし、上記の粒状アモルファスシリカは通常平均粒径が5ミリミクロンより大きく、1ミクロンより小さいものが使用される。平均粒径が5ミリミクロン以下では、粒子中に含まれるケイ酸のモノマー又はオリゴマーの割合が多くなり、これら多く含むもので研磨すると、ウェハー表面にシリカとなって付着するので好ましくなく、1ミクロン

以上では、ウェハー表面に引っ掻き傷が生じやすくなるので好ましくない。

なお、ここで云う平均粒径とは、粒子が凝集せずに単離した状態で存在する場合には、その状態にある粒子の平均粒径を意味し、粒子が凝集した状態で存在する場合には、その状態にある凝集した粒子の平均粒径を意味する。

又、本発明に係る研磨用組成物中の粒状アモルファスシリカの含有量はあまり少ないとその効果が充分でないので通常0.1重量%以上の割合で使用される。

本発明に係る研磨用組成物は、粒状アモルファスシリカのほかに、アクリルアミドとアクリル酸からなる高分子マイクロゲルを含んでいる。この高分子マイクロゲルは、研磨布のマクロな凹凸によって生じる研磨中の研磨スラリーが、ウェハーに作用する圧力のばらつき、振るぎを緩和する機能を果たす。

本発明において使用される高分子マイクロゲルは、対イオンをプロトン、或はアルカリ金属、或

はアンモニア、或はアミンとして持っているアクリル酸0.1~50g、アクリルアミド0.1~50gを1Lの水に解かし、架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.01~0.3gと、重合開始剤として過酸酸アンモニウム0.001~2.0gをその水溶液に加えて攪拌しながら、室温にて1~24時間反応させることによって得られる。

アクリル酸とアクリルアミドの仕込み量が、水1Lに対して50g以上だとバルクゲルができ好ましくなく、0.1g以下だと重合反応が充分進まないので好ましくない。

この反応において、アクリル酸、及びアクリルアミド分子の添加全モル数に対して、架橋剤であるN,N'-メチレンビスアクリルアミドの添加モル数は100分の1以下でなければならない。さもないと、この反応によってマイクロゲルではなく、アクリル酸、アクリルアミドのマトリックス構造をしたバルクゲルができてしまう。

架橋剤としては前記N,N'-メチレンビスアクリルアミドの他、トリメチロールプロパントリアク

リレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ネオベンチルグリコールディアクリレート、又はテトラメチロールメタンテトラアクリレートを用いることもできる。いずれの架橋剤を用いても、その添加量は上記の通り0.01~0.3gの範囲である。

ところで、本発明で云うところのマイクロゲルとは、高分子が3次元的に網架橋されて水溶液中でミクロンサイズ以下の広がりをもって浮遊しているのを指し、バルクゲルとは、高分子鎖の三次元網の目構造がマクロにミリメートルサイズ以上の広がりをもって形成されているのを指す。

マイクロゲルの広がりの大きさを制御する因子は、架橋剤とアクリル酸、アクリルアミドの濃度比及び反応温度であり、厳密に制御することは困難であるが、上記反応条件では、常にサブミクロンサイズのマイクロゲルが形成される。

本発明に係るウェハー研磨用組成物中の高分子マイクロゲルの含有量は、1ppm以上、10~1000ppmが好ましい。高分子マイクロゲルの含有量が上記範囲内であると、研磨布のマクロな凹凸によって

生じる研磨中に研磨スラリーがウェハーに作用する圧力のばらつき、或は、振らぎが、高分子マイクロゲルによって緩和されるので、研磨布のマクロな凹凸による研磨むらが緩和され、ウェハーは平坦化される。しかし、その量は1ppm未満だと高分子マイクロゲルによる圧力ばらつき緩和効果は、充分でなく好ましくない。また、1000ppm以上だと研磨速度の低下をもたらし好ましくない。

研磨用組成物スラリーのpHを調整するのにアルカリメタル、アンモニウム、又は塩基性アミンを用いることができる。pHは、8~12に調整するのが好ましいが、通常10~11に調整したものが研磨に用いられる。pHが12より高いと研磨面荒れを引き起こしやすく、pHが8より低いと研磨能率が低下するので好ましくない。研磨速度を上げるためにエチレンディアミンを用いることができる。

本発明の研磨材によって研磨される材料としては、平坦度の高い研磨面を要求されるものであって、例えば電気基板回路の支持基盤として利用されるシリコンウェハー、ガラス基盤或は石英基盤

などがある。

(発明の効果)

本発明に係る研磨用組成物を用いてウェハーを研磨するときには、スラリー状の上記組成物中のアクリル酸とアクリルアミドで構成される高分子マイクロゲルが、研磨布上のマクロな凹凸によって生じるウェハーに作用する圧力のばらつきを緩和して平坦な研磨面を形成するのを大いに助けるという特別に顕著な効果を発揮するのでその産業上の利用価値は極めて大である。

(実施例)

次に、本発明を実施例及び比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に制約されるものではない。

実施例

(1)高分子マイクロゲルの製造

アクリルアミド50gとアンモニアを対イオンにしたアクリル酸25gを水1Lに溶解させた。この水溶液に、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05gを加え、更に重合開始剤として過酸酸アンモニ

ウム 0.05gを加え、攪拌しながら24時間反応させた。上記反応で得られたマイクロゲルの広がりの大きさは、光散乱法を用いた測定では、平均で100ミリミクロンであった。

(2) 研磨用組成物の調整

こうしてできた水溶液の0.25容積%を研磨スラリーに加えた。研磨スラリーには、コロイダルシリカをシリカ濃度2.5重量%になるように調整し、又、エチレンディアミンを0.15重量%となるよう添加した。

(3) 研磨試験

この研磨スラリーを、1.5L/分の流量で流しながら、研磨圧350g/cm²にし、研磨布とウェバーの相対速度1m/秒にして、スラリー温度を40度にしながら、20分間5インチサイズのシリコンウェバーの研磨を行った。研磨機としては、スピードファム製 SPAW36を用い、研磨布としては120時間以上使用した不織布をそのまま用いた。

比較例

(1) 研磨用組成物の調整

シリカ含量が2.5重量%で、エチレンディアミン含量が0.15重量%に調整した研磨スラリーを調整した。この比較例は、実施例の研磨スラリー中から高分子マイクロゲルを除いたものに相当する。

(2) 研磨試験

この研磨スラリーを、1.5L/分の流量で流しながら、研磨圧350g/cm²にし、研磨布とウェバーの相対速度1m/秒にして、スラリー温度を40度にしながら20分間、5インチサイズのシリコンウェバーの研磨を行った。研磨機としては、スピードファム製 SPAW36を用い、研磨布としては120時間以上使用した不織布を用いた。

次にこの実験の結果を、第1図に示す。

実施例、比較例の研磨スラリーで研磨したときの研磨前後のウェバーの厚みは第1図に示した通りである。研磨は、同じスラリーを用いて2回連続してウェバーを張り付け板に張り付けた状態で、各研磨後にウェバーを張り付け板からはずすことなく行った。研磨ウェバーの厚み測定は、三点ゲージを用いてウェバー張り付けブロックに張り付

けた状態で行った。精度は1ミクロンであった。

第1図において実線は実施例、点線は比較例の、図の下部に示されているウェバーの一点銀線上での研磨前後の厚みを示している。また、厚み曲線の左右に記載されている0,1,2は、各々0は研磨前、1は1回研磨後、2は2回研磨後のウェバーの厚み曲線であることを示している。この図において、厚みの単位を示すスケールの左側のものは、結晶方位(111)ウェバー4枚についての測定結果、スケールの右側のものは、結晶方位(100)のウェバー4枚についての測定結果を示している。

この実験結果は、本発明に係る高分子マイクロゲルを含有する研磨用組成物を、研磨スラリーに添加すると、研磨面の平行度が大幅に改良されることを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例及び比較例における研磨前後のウェバーの厚み状態を示す説明図である。

実線は実施例の場合、点線は比較例の場合を示す。

し、厚み曲線の左右に記載されている数字は研磨回数を表わし、0は研磨前、1は1回研磨後、2は2回研磨後のウェバーの厚み曲線であることを意味する。

出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 田中 宏

第1図

